

경기도 지역 농경지의 천부 지하수 내 질산염 오염특성과 변화

이은재¹ · 우남철^{1*} · 이병선² · 김양빈²

¹연세대학교 지구시스템과학과, ²한국농촌공사 농어촌연구원

Variation in Nitrate Contamination of Shallow Groundwater in a Farmland in Gyeonggi-do, Korea

Eun Jae Lee¹, Nam Chil Woo^{1*}, Byung-Sun Lee² and Yang-Bin Kim²

¹Department of Earth System Sciences, Yonsei University

²Rural Research Institute, Korea Rural Community & Agriculture Corporation

Hydrogeochemistry of groundwater was studied in order to identify the influence of cow manure, distributed to a farmland as organic fertilizer, on nitrate concentrations in shallow groundwater and its spatio-temporal variations. From monitoring wells, water levels were measured using automatic data loggers, and water samples collected and analyzed in Feb., April, June and Oct. 2007. The average electric conductivity and concentration of nitrate in the groundwater show the highest levels in April and decline in subsequent sampling times. Decreases in dissolved oxygen(DO) and nitrate concentrations from April to Oct. and corresponding increases in HCO₃ concentrations indicate denitrification processes by microorganisms. Spatial variation of nitrate concentration appeared to be affected by the redox conditions of groundwater controlled by geochemical reactions of Mn, Fe and DOC contents.

Key words : farmland, shallow groundwater, nitrate, denitrification, spatio-temporal variation

이 연구는 우리나라의 농촌지역에서 유기비료로 살포되는 축산 분뇨가 농경지 지하수의 수질과 오염에 미치는 영향을 시공간적 변화를 중심으로 규명하기 위하여 수행되었다. 연구는 경기도의 한 농경지에서 2007년 2월, 4월, 6월, 10월에는 관측정을 통한 지하수위 관측과 함께 지하수질 모니터링을 수행하였다. 그 결과 봄-여름-가을로 이어지는 계절과 축분을 뿌리는 시기에 따라서 지하수의 수질과 오염현상의 변화는 축분을 가장 많이 뿌리는 시기인 4월에 질산성 질소 농도가 가장 높게 나타났다. 그리고 지하수 내 Mn, Fe 등의 농도와 용존 유기물함량(DOC) 등을 모니터링함으로써 천부 지하수의 산화-환원상태와 대수층 내 미생물의 활성도가 연구부지 지하수 내 질산성 질소의 농도변화에 가장 중요한 요인으로 작용하는 것으로 유추할 수 있다.

주요어 : 농촌, 천부 지하수, 질산염, 탈질반응, 시공간적 변동

1. 서 론

우리나라의 상수도 보급 수준은 7개 특·광역시가 98.9%, 시지역이 97.5%, 읍지역이 82.6% 그리고 면단위 농어촌지역이 37.7%이다(MOE, 2006). 2006년 환경부가 실시한 지하수 수질 측정망 운영결과에 의하면 먹는 물 수질 기준을 초과하는 항목은 대부분 미생물과 질산염이었으며(MOE, 2007), 특히 농업용수 사용 지역, 농작물 주산단지, 분뇨처리장 인근 지역에서 질

산성 질소가 주 오염 항목으로 밝혀진 바 있다. 이들 오염물질의 주 기원은 축산폐수와 질소 비료로서 농촌 지역에서 주로 배출되고 사용되는 것이다. 따라서 질산염에 의한 지하수의 오염문제는 상수원으로서 지하수에 더 많이 의존하는 농촌지역에서 상대적으로 더욱 중요한 의미를 가진다. 나아가, 농촌지역의 주요 산업인 농업활동과 관련해서 광범위하게 사용되는 유기질 및 무기질 비료의 이용 자체가 지하수의 오염유발 원인이 될 수 있어, 이들 비료성분에 의한 지하수의 오

*Corresponding author: ncwoo@yonsei.ac.kr

염기능성과 위해성에 대한 정확한 평가는 농촌지역의 수자원을 확보하고 보존하고 이용하는 정책수립의 가장 중요한 요소로 작용한다.

질산성 질소의 위해성은, 이 성분이 다량 함유된 지하수를 장기적으로 섭취할 때 유아의 경우 질산염이 아질산염으로 환원되어 헤모글로빈의 산소 운반 작용을 방해하는 유아 청색증(methemoglobinemia)을 유발시켜 사망하게 할 수도 있다(Maxcy, 1950). 또한 가축에도 영향을 미쳐 번식률을 저하 시키거나(Chandler, 1989), 하천과 해수의 부영양화를 일으키는 원인을 제공하기도 한다(Fennesy and Cronk, 1997). 인체에 대한 위해성을 예방하기 위해 WHO(1984)와 우리나라(KLAW, 2008)는 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 먹는 물 기준으로 10 mg/l 를 제시하고 있다.

지하수 중의 용존 질산성 질소는, 대기 중 질소의 생물학적 고착과 분해, 사람과 동물의 분뇨, 생활하수, 산업 슬러지, 폐수, 침출수, 화학적 및 유기적 비료 및 토양 내 유기 질소 등 다양한 자연적, 인위적 기원으로부터 유래한다(Keeney, 1986; Chung *et al.*, 2004; Kim and Woo, 2003; Fernando and David, 2005). 농촌지역에서는 주로 관개 농업과 축산에 관련된 분뇨와 비료 살포, 축사 폐기물 유출, 정화 시설의 미비로 인한 정화조의 누수, 생활하수 유입 등이 질산성 질소의 기원이 된다(Canter, 1997). 우리나라 농업활동의 특성상 주기적인 축산분뇨, 비료의 살포와 계절별로 강우량의 큰 차이로 질산성 질소의 시간적 변동과 지질 매체의 불균질성으로 인한 공간적 변동이 크게 나타난

다(Kim and Woo, 2003; Kim *et al.*, 2002). 이러한 특성으로 우리나라 농촌지역에서 음용수와 기타 용수 원으로 활용되는 지하수의 수질과 오염 특성을 이해하고 지하수자원의 효율적 관리와 이용을 위해서는 주요 오염물질로 작용하는 질산성 질소의 공간적·시간적 변동을 규명하는 것이 중요하다.

이 연구는 우리나라의 농촌지역에서 유기비료로 살포되는 축산 분뇨에 의한 농경지 지하수의 수질과 오염에 미치는 영향과, 이러한 영향의 시공간적 변화를 정량적으로 규명하고자 수행되었다. 연구는 실제로 축분을 농업활동에 사용하는 경기도의 한 농경지에서 수행되었으며, 연구를 허락한 농경지 소유자와의 협의로 인해 이 논문에서는 구체적인 지명을 제시할 수 없음에 대한 독자들의 양해를 구한다. 이 연구결과는 추후 이 부지에 적용할 오염 지하수의 현장복원 기술의 효율성 평가와 검증을 위한 기초조사 자료로서 활용될 예정이며, 나아가 다른 농업지역에서도 유기비료를 이용한 농업활동을 친환경적이며 지속가능하도록 관리하기 위한 기반자료로 활용될 수 있을 것이다.

2. 연구지역 특성

연구 부지는 총 면적이 약 0.04 km^2 로 경기도의 한 지역에 위치하며, 동쪽에는 고도 약 175 m 의 능선이 있으며, 서쪽에는 하천과 계곡부의 평균해발고도 약 110 m 정도의 완만한 지형이 발달하고 있다(Fig. 1). 연구대상 농지의 경우, 과거 하상을 매립하여 평탄화

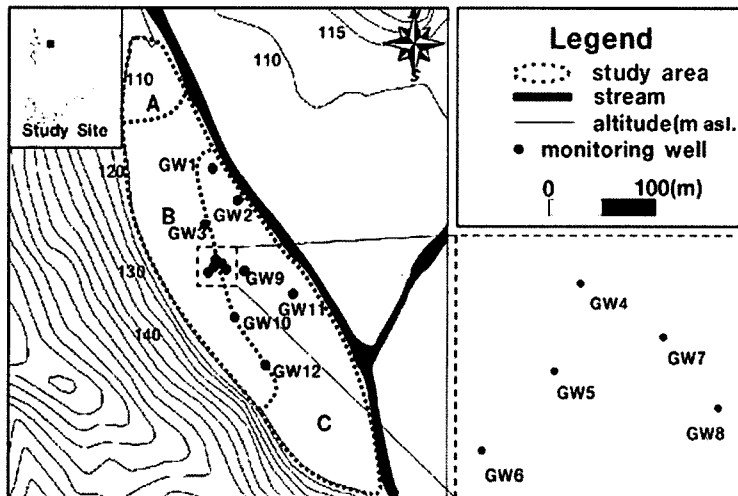


Fig. 1. Location of the study site(A: livestock facility area, B: manured crop field area, C: crop field area) with groundwater monitoring wells.

작업을 통해 농지로 활용하고 있는 부지로, 평균해발고도는 125 m로서, 동쪽 능선과의 지형기복은 약 50 m이다. 부지의 기반암은 선캄브리아기 경기편마암 복합체에 속하는 화강편마암으로 보고되어 있다(Oh and Yoon, 1972). 기반암 상부는 하천을 따라 남-북측으로 층적층이 발달하며, 연구 부지의 표토는 사양토이고, 심토는 사력질로 보고된 바 있다(ASIS, 2008). 그리고 토지 부지 서쪽을 흐르는 하천은 하류 지역에 위치한 대규모 저수지로 직접 유입되며, 이 저수지는 인근 지역의 상수원으로 활용되고 있어, 상류지천으로부터 유입되는 지표수와 지하수의 수질이 상수원수의 수질에 직접적인 영향을 미치고 있다.

연구부지의 북쪽(A 구역)에는 측사에서 약 30마리의 쪼트를 사육하고 있으며, 이 측사에서 나오는 분뇨는 지표에 적치하다가 농지에서 경작이 시작되면서 유기비료로 사용되며, 주로 서쪽에 위치한 밭(B 구역)에 봄철 농번기가 시작됨과 동시에 지표에 뿌려진다. 연구대상 농지에서는 토지의 생산력을 강화하기 위해 분뇨살포와 복토 작업을 매년 반복적으로 시행하여, 서쪽에 위치한 밭(B 구역)은 지표로부터 약 2 m 상승되어 있고, 동쪽에 위치한 밭(C 구역)도 약 0.6 m 상승한 상태이다. 연구부지의 토지 이용의 경우 북쪽(A 구역)은 과거 논으로 사용되었으며(ASIS, 2008) 현재는 다른 지대와 함께 밭으로 사용되고 있다. 연구부지의 토양층은 지표에서 약 0.6~2 m 구간은 복토이고 그 밑으로 약 50cm 구간은 점토가 섞인 구간이며, 그 이하는 하상퇴적물이 20cm 구간을 이룬다. 하상퇴적물 아래로는 약 2.7~4.0 m 구간은 풍화토와 풍화대를 이루고 풍화대 아래로는 기반암을 나타내었다. 재배 작물은 주로 옥수수였고 C 구역은 옥수수와 포도가 재배

되었다. 옥수수와 포도의 여름철 수확이 마친 후 C 구역에서는 9월에 무와 배추를 재배했다. 농업용수 사용에 있어서 대부분의 구역이 지표수에 의존하지만 C 구역의 경우 지표수와 함께 지하수도 사용하고 있었다.

3. 연구방법

부지의 지하수 유동 특성을 규명하기 위해 천부 지하수를 대상으로 층적층 구간에 2006년 11월에서 2007년 1월 사이에 총 12개의 관측정을 설치하였고 연구부지의 북쪽에 있는 관측정부터 순서대로 번호를 붙였다(Fig. 1). 관측정은 기반암 상부면 까지 설치하였다. 직경은 5.2 cm, 한 관측정에 한 스크린이 설치되었으며, 각 관측정의 스크린 길이는 관측정 심도와 위치에 따라 1.5 m, 3.0 m, 5.0 m 길이로 설치되었다(Table 1). 그리고 현장 조사를 시행하면서 수동으로 모든 관정의 수위를 측정하였다. 지하수위의 해발고도는 각 관측정의 위치를 GPS 기기(Trimble 4000 SSD)로 측정된 후 계산하였다. 이 연구에서 사용된 GPS 기기는 4개의 인공위성에서 보내는 신호로 관측 지점의 x, y, z값을 측정하고 측정된 데이터의 오차 범위는 수 cm 이내이다.

지하수 수질과 오염특성의 변화를 시간적 변화를 규명하기 위하여 계절적 특성과 연구 지역의 농업활동을 고려하여 2월, 4월, 6월, 10월 등 4회 시료를 채취하였다. 채수 기간 중 2월은 겨울과 봄 사이이며, 강우가 거의 없었고, 농업활동이 본격적으로 시작되기 전이다. 4월에 수행된 지하수 조사는 국내 기후 변화에서 봄에 해당되며, 농업활동이 시작되는 기간으로 분뇨와 비료 살포 많이 이루어진다. 6월은 봄에서 여름으로 넘어가는 과도기로 우기가 시작되기 전이며, 농업활동에서 분

Table 1. Information of monitoring wells installed in the study area

Monitoring Well	Altitude (m amsl*)	Well depth (m bgs*)	Screen length (m)
GW1	106.6	4.96	1.5
GW2	106.1	6.86	1.5
GW3	105.1	8.43	3.0
GW4	104.7	3.34	1.5
GW5	104.7	5.30	1.5
GW6	105.6	5.83	5.0
GW7	104.6	4.76	3.0
GW8	104.7	6.08	3.0
GW9	104.2	7.05	3.0
GW10	104.8	3.48	1.5
GW11	104.4	3.16	1.5
GW12	104.3	3.38	1.5

*amsl and bgs denote above mean sea level and below ground surface, respectively.

노와 비료 살포가 거의 이루어지지 않는다. 10월은 우기가 지나고 건기가 진행 중이며 무나 배추 등을 재배하는 기간이다. 8월에는 시료를 채취하지 못했는데 2007년은 예년과는 달리 8월말까지 지속적으로 강우가 내려 시료를 채취하기 어려운 환경 때문이었다.

지하수 시료는 관측정 내 잔류해 있던 물을 연동식 펌프로 양수하여 전기전도도(EC)가 일정해진 후에 채수하였으며, 양이온, 음이온 그리고 알칼리도 분석을 위한 시료는 멤브레인 필터(Whatman membrane filter, 0.45 μm)로 여과한 후 폴리에틸렌 시료병에 담아 보관 및 운송하였다. 음이온과 알칼리도 분석을 위한 시료는 병에 가득 채운 뒤 냉장 보관하였다. 양이온 분석을 위한 시료는 농질산을 첨가하여 pH 2 이하로 보존하였다. 용존유기탄소(DOC) 분석을 위한 시료는 보존기간 동안 시료 내 DOC 농도에 영향을 미칠 수 있는 미생물의 활동을 억제한 후 HgCl_2 를 첨가한 후, 알루미늄 호일로 유리 시료병을 포장해 빛의 투과를 방지했다. 시료채취와 동시에 현장에서 수온과 전기전도도(ORION 115), pH(ORION 3 STAR), 용존산소(ORION 3 STAR), 산화환원전위(ORION 290A)를 측정하였다.

시료 채취 후, 알칼리도는 현장에서 0.02N- H_2SO_4 로 적정하여 분석하거나, 당일 오후 연세대학교 지하수도양 환경연구소에서 자동적정기(Titroprocessor; Metrohm)를 이용하여 0.01N-HCl 적정법으로 분석하였고(Fishman,

1993) 물시료의 성분 분석에서 음이온(Cl , SO_4 , NO_3 , F, Br, PO_4 , NO_2)은 연세대학교의 Dionex-80(Dionex, USA)로 분석하였다. 양이온과 미량 중금속(Na, K, Ca, Mg, Si, Mn, Fe, Zn, Pb)은 서울대학교 농업과학공동기기센터(NICEM)에 의뢰하여 AAS-6410(Shimadzu, Japan)으로 분석하였다. 그리고 용존 유기탄소는 유리섬유여과지를 사용하여 채취한 시료를 여과한 후 Multi N/C 3000(Aanalytik Jena, Germany)로 분석하였다. 시료분석 결과에 대한 품질관리는 실험실 공백시료를 사용하여 실시하였으며, 분석결과에 대해서는 전하균형법을 이용하여 자료의 신뢰성을 검증하였다.

4. 결과 및 토의

4.1. 지하수 흐름 특성

4회의 현장조사를 통해 각 관측정에서 실측한 지하수위 자료를 기초로 통계적 방법 중 스플라인(spline method; Davis, 1986)을 사용하여 등수위선도를 작성한 결과, 부지 내 천부 지하수의 유동 방향은 북서쪽에서 남동쪽으로, 능선부에서 하천 계곡부로 추정된다(Fig. 2). 계절에 따른 강우량의 변화로 전반적인 지하수면의 고도는 변하지만 지하수 유동 방향은 일정하게 유지되었다. 이와 같은 지하수의 흐름방향은 부지 내 밭(B와 C구역) 하부의 천부 지하수가 동쪽에 위치한 하천으로 유출됨으로 인해, 지하수의 수질과 오염현상

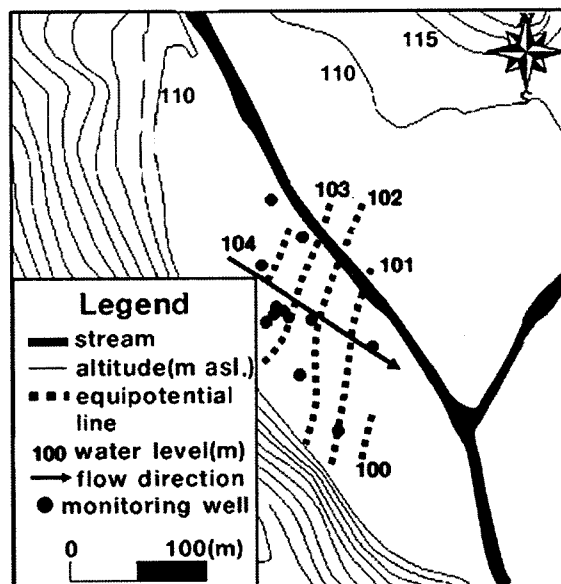


Fig. 2. Distribution of hydraulic heads and direction of groundwater flow in study area in February.

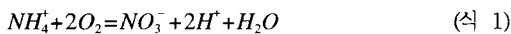
이 주변 지역의 상수원으로 사용되고 있는 하천의 수질에 영향을 미칠 수 있음을 지시한다.

4.2. 지하수 수질 특성

부지의 12개의 관측정에서 관측한 천부 지하수의 시기별 수질화학 분석 결과는 전하균형법으로 자료의 신뢰성을 검증한 결과(Table 2), 각각의 채수 시기의 전하균형 평균값은 2월 -2.8%, 4월 -1.8%, 6월 -2.2%, 10월 7.8%를 나타내므로 신뢰할 수 있는 자료로 판단하였다.

전기전도도(EC)의 경우, 2월 148~230 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 4월 158~425 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 278 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 6월 160~313 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 199 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 10월 126~474 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (평균 231 $\mu\text{S}/\text{cm}$)의 값을 나타낸다(Fig. 3(a)). 용존 이온의 총 함량을 지시하는 전기전도도의 변화는 4월과 10월에 상대적으로 높게 나타나 이 시기에 많은 용존 이온들이 유입됨을 지시하며, 이는 농업활동으로 부지 내에 뿌려진 분뇨와 비료의 침출수가 유입되어 영향을 받은 것으로 판단된다. 4월 EC 값이 전체적으로 가장 높은 값을 갖는 원인은 3월과 4월에 분뇨와 비료 살포의 정도가 가장 크기 때문이다. 한편, 10월에는 부와 배추의 재배로 우기 이후 봄철보다는 적지만 비료를 살포하기 때문에 전기전도도의 평균값은 2월, 6월과 비슷하지만 관측지점에 따라 높은 값을 나타내게 된다고 판단된다.

천부 지하수에서 관측된 pH의 경우 2월 5.9~6.6(평균 6.3), 4월 5.3~6.8(평균 6.2), 6월 5.7~6.4(평균 6.0), 10월 5.6~6.6(평균 6.1)로, 평균치는 대체로 일정하게 유지되고 있으나 4월 중에 그 변화가 가장 크게 나타난다(Fig. 3(b)). 천부지하수의 pH는 매질의 성분과 지표에서 유입된 물질의 성분에 따라 값이 변할 수 있다(Bass-Becking *et al.*, 1960). 이 지역에서는 pH 값의 특성 중 하나는 모든 관측정에서 채수한 시료가 약산성을 보이는 것이다. 이런 현상을 나타내는 이유 중 하나로 연구 지역에서는 봄과 가을에 시행하는 농업으로 살포된 축산 분뇨와 비료 성분에서 침출되는 암모늄 이온의 질산화(nitrification) 작용을 예상할 수 있다(Pagacova *et al.*, 2008). 질산화 작용의 화학반응식은 다음과 같다(식 1):



연구 지역 내에서 분뇨의 영향을 가장 많이 받고 있는 지점에 위치하는 관측정 GW6, GW10, GW12에서 측정된 pH 값이 모든 현장 조사 측정 자료에서 6.0 이하의 값을 나타내는 것도 이 해석을 뒷받침 한다고 사료된다. 하지만 이 해석은 매질의 특성을 고려하지

않은 한계가 있기 때문에 추후 각 관측정이 설치된 지대의 지질매체 특성'을 분석할 필요가 있다.

수온은 2월 6.2~11.2°C(평균 8.6°C), 4월 7.7~14.0°C(평균 9.6°C), 6월 13.7~16.4°C(평균 15.3°C), 10월 16.8~19.2°C(평균 17.9°C)로 지속적으로 올라가는 경향을 보이고 있다(Fig. 3(c)). 이와 같이 천부 지하수 수온이 기온과 다른 경향을 보이는 현상은 대수층 심도에 따라서 달라질 수 있으며, 국가지하수 관측망의 총적층 지하수의 수온과 기온의 최고값을 나타내는 기간이 최고 6개월 차이가 나는 관정의 수가 가장 많았고 총적층 지하수의 수온의 변화가 주기적 특성을 나타내는 것이 보고 된 바 있다(Lee and Hahn, 2006). 이러한 지하수온의 주기적 변화를 지표 기온의 전달이 대류나 분산된 열전달(dispersive heat transport) 보다는 전도에 의한 것임을 지시하는 것(Bundschuh, 1993)으로 해석하였다(Lee and Hahn, 2006). 하지만 연구 지역에 나타난 기온과 수온의 시간 차의 원인을 설명하기 위한 주기적 특성을 확인하기에는 현재까지 진행된 연구 기간이 짧다. 이에 추후 장기적인 모니터링의 결과를 분석하여 주기적 특성을 확인할 필요가 있다.

용존산소(DO)는 일반적으로 공기 중의 산소에서 공급되고 1기압 25°C에서 순수 용존산소 농도는 8.25 mg/l이다(Langmuir, 1997). 하지만 지표의 물이 지하에 함양되면서 토양과 비포화대에서 미생물의 호흡과 유기물의 분해 등으로 용존산소가 소모되고 대수층에 도달하기 때문에 지하수의 용존산소는 지표수의 농도보다 일반적으로 낮다. 연구부지 천부 지하수의 용존산소 함량은 4월 0.98~6.07 mg/l(평균 3.38 mg/l), 6월 0.78~3.50 mg/l(평균 1.90 mg/l) 그리고 10월 0.09~1.77 mg/l(평균 0.56 mg/l) 값을 나타냈다(Fig. 3(d)). 봄에서 여름, 가을로 가면서 용존산소의 농도가 낮아지는데, 이런 현상은 지하수 내 온도의 상승과 함께 미생물의 반응과 유기물의 분해가 활발해짐에 따라 나타날 수 있다(Behnke, 1975).

연구부지 지하수의 성분에 따른 유형은 모든 기간에서 Ca-HCO₃ 형을 보이는데, 이는 화강편마암이 우세하게 포함된 선캄브리아기 변성암 지역에서 나타나는 일반적인 현상으로 이해된다(Sung *et al.*, 1998). 총용존함량의 변화는 앞서 전기전도도의 변화에서 설명한 바와 같으며, 눈에 띄는 현상으로는 분뇨 성분에 직접적으로 기인하지 않는 HCO₃ 성분 또한 2월 이후 지속적으로 값이 증가하는 현상을 나타내었다. 부지 지하수의 음이온에서 HCO₃ 이온의 시간적 변동을 살펴보면 2월에 26~95 mg/l(평균 52 mg/l), 4월 27~109 mg/l(평균 51 mg/l) 그리고 6월 39~113 mg/l(평균 55

Table 2. Field parameters, concentrations of chemical compounds in groundwater samples in April.

Sample No.	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Eh (mV)	DO (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Si (mg/l)	Cl (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	F (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	Br (mg/l)	PO ₄ (mg/l)	Mn (mg/l)	Fe (mg/l)	charge balance (%)
GW1	158	6.80	7.7	456	6.07	8.62	2.54	12.56	2.71	5.56	10.2	28.1	11.5	<0.1	18.6	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.03	0.0
GW2	185	6.56	8.1	447	5.57	9.34	3.14	14.93	3.34	5.58	13.6	26.8	13.7	<0.1	19.7	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.20	2.7
GW3	219	5.89	14.0	205	1.78	11.09	2.80	20.30	4.66	19.14	13.6	69.5	12.5	<0.1	8.4	<0.1	<0.1	<0.1	0.85	0.08	0.8
GW4	411	6.60	8.6	303	1.98	13.34	6.36	34.63	7.20	5.80	28.6	76.9	38.6	<0.1	26.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.28	2.14	-3.6
GW5	261	6.24	9.4	412	3.26	11.91	7.52	20.43	5.01	5.75	23.2	37.8	17.7	<0.1	37.9	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.05	-2.6
GW6	286	5.73	9.4	439	3.58	14.70	10.35	19.55	5.35	5.87	27.4	30.5	18.7	<0.1	43.0	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.08	-0.7
GW7	425	6.50	9.2	319	2.46	13.36	5.12	39.86	8.32	5.90	29.9	79.3	34.1	<0.1	49.7	<0.1	<0.1	<0.1	0.34	1.14	-3.8
GW8	315	6.04	9.8	313	0.98	13.34	2.28	27.44	8.00	6.57	25.4	108.6	17.9	<0.1	6.7	<0.1	<0.1	<0.1	2.45	2.15	-5.5
GW9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GW10	304	5.27	11.3	294	4.09	13.54	9.82	20.83	5.43	5.72	28.6	34.2	18.0	<0.1	40.9	<0.1	<0.1	<0.1	0.02	0.07	-1.6
GW11	178	6.59	8.3	455	5.82	8.47	2.07	14.56	3.05	5.32	11.4	34.2	15.0	<0.1	22.1	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.09	-5.1
GW12	312	5.82	9.8	449	1.64	14.77	10.28	21.65	5.99	6.50	32.1	30.5	18.6	<0.1	45.0	<0.1	<0.1	<0.1	ND	0.06	-0.8
min	158	5.27	7.7	205	0.98	8.47	2.07	12.56	2.71	5.32	10.2	26.8	11.5	-	6.7	-	-	-	0.02	0.03	-5.5
max	425	6.80	14.0	456	6.07	14.77	10.35	39.86	8.32	19.14	32.1	108.6	38.6	-	49.7	-	-	-	2.45	2.15	2.7
avg	278	6.19	9.6	372	3.38	12.04	5.66	22.43	5.37	7.06	22.2	50.6	19.7	-	28.9	-	-	-	0.79	0.55	-1.8
std	89	0.47	1.8	88	1.81	2.33	3.37	8.45	1.91	4.02	8.3	28.0	8.7	-	15.1	-	-	-	0.98	0.85	2.6

*ND denotes non detected

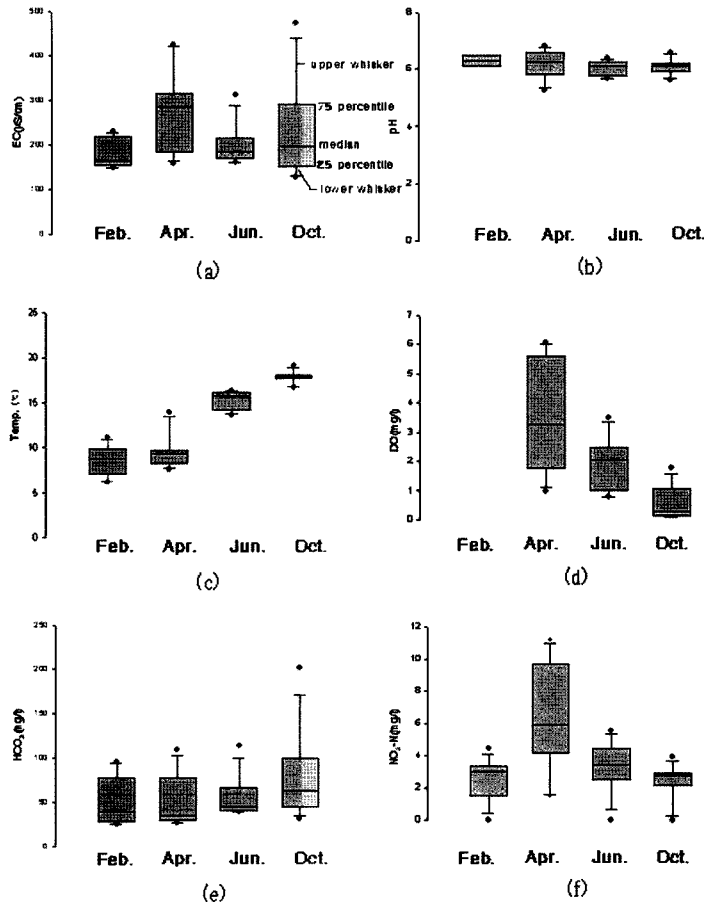
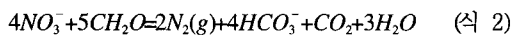


Fig. 3. Seasonal variation of water quality parameters: (a) EC, (b) pH, (c) Temperature, (d) DO, and concentrations of (e) HCO₃⁻ and (f) NO₃-N in groundwater samples.

mg/l), 10월 32~202 mg/l(평균 78 mg/l)를 나타내었다 (Fig. 3(e)). HCO₃⁻ 이온의 경우, 해수의 영향을 받지 않은 일반 지하수에서 대체로 우세한 성분이다(Jeen *et al.*, 2001). 그러나 부지에서 보이는 시간에 따른 지속적인 함량 증가현상은, 지하수 수온의 상승으로 지하수내 탈질 미생물이 활발한 작용에 따른 탈질반응의 결과로 판단된다. 미생물에 의한 탈질 작용과 HCO₃⁻ 이온생성에 관한 반응식은 다음과 같다(식 2).



일반적으로 지하수 내 용존 산소의 농도가 낮아지고 환원환경이 되면 탈질 미생물이 활발하게 작용한다 (Reddy and Patrick, 1981; Appelo and Postma, 1999; Brandy and Weil, 2002; Siemens *et al.*, 2003; Mohamed *et al.*, 2003). 앞서 언급한 현장 시료의 용존 산소 농도 측정 결과에서 용존 산소 농도가 2월 이

후에 지속적으로 낮아지는 경향을 나타내 10월은 장마 이후 한차례의 비료가 살포되었음에도 가장 낮은 값을 나타내었다(Fig. 3(d)). 이는 HCO₃⁻의 증가의 원인이 탈질 미생물의 활동도의 증가현상과 잘 부합된다고 해석된다.

부지 지하수에서 관측된 NO₃-N 농도의 변화는 2월에 0.0~4.4 mg/l(평균 2.5 mg/l), 4월 1.5~11.2 mg/l(평균 6.5 mg/l), 6월 0.0~5.5 mg/l(평균 3.4 mg/l), 10월 0.0~2.9 mg/l(평균 2.4 mg/l)를 나타내었다(Table 3, Fig. 3(f)). 지금까지 연구된 바에 의하면 자연적인 지하수에서 발생할 수 있는 NO₃-N 농도는 최대 3mg/l 정도이며, 그 이상의 농도는 인위적인 오염원으로부터 유입된 것을 지시한다고 보고하였다(Medison and Brunett, 1985; Mueller and Helsel, 1996). 실제로 인위적 영향을 받지 않는다고 사료되는 연구부지 서쪽에 위치한 산에서 연구부지 방향으로 흐르는 계곡수의

Table 3. NO₃-N(mg/l) concentrations in study area.

Monitoring Well	February	April	June	October
GW1	3.2	4.2	3.2	3.1
GW2	3.2	4.4	3.3	3.0
GW3	0.0	1.9	0.0	0.0
GW4	1.5	5.9	2.7	4.0
GW5	3.1	8.6	4.5	2.9
GW6	3.4	9.7	4.4	2.7
GW7	2.2	11.2	3.8	2.8
GW8	1.3	1.5	2.5	0.9
GW9	1.6	-	3.6	2.1
GW10	3.4	9.2	4.9	2.8
GW11	2.9	5.0	2.1	2.5
GW12	4.4	10.2	5.5	2.1
mean	2.5	6.5	3.4	2.4

4월과 6월의 수질 분석 결과 각각 1.4 mg/l, 1.6 mg/l의 NO₃-N 농도를 나타내었다. 연구 부지에서는 NO₃-N 농도가 축산분뇨와 비료를 살포하는 4월에 가장 높은 값을 보이고, 또한 거의 모든 지하수 시료에서 인위적 오염원으로부터의 유입을 지시하는 정도의 농도 증가를 보이고 있으며(Fig. 4(a)), 두 관측 지점(관측정 GW7, GW12)에서는 먹는물 수질 기준(10 mg/l)을 초과하였다. 6월은 밭에 더 이상 분뇨와 비료를 살포하지 않고 농작물이 한창 성장하고 있는 시기이며, 이때 채수한 시료의 NO₃-N 농도는 4월보다 감소하여 2월과 근접한 값을 나타내었다. 10월은 장마 이후 한차례의 비료가 살포되었음에도 NO₃-N 농도가 가장 낮은 값을 나타냈다.

이와 같은 질산염의 변화는 농작물이 생장과정에서 축산분뇨와 비료 성분을 흡수하는 동안 지하수 내 질산염 성분이 제거되거나, 또는 지하에 환원환경이 조성되면서 탈질화로 인해 제거될 수 있다(Appelo and Postma, 1999; Brandy and Weil, 2002; Siemens *et al.*, 2003; Mohamed *et al.*, 2003). 나아가 지하수 수온의 증가는 미생물의 활성도를 증가시켜 탈질화 작용을 증대시키고, 그 결과로 인해 질산염 농도가 감소되었을 수도 있다.

이상에서 관측된 봄-여름-가을로 이어지는 계절에 따른 지하수 수질의 일련의 변화는 미생물 작용에 의한 유기비료로서 살포된 축분의 분해와 용존산소의 감소, 탈질 반응에 따른 질산염 함량의 감소와 HCO₃ 농도의 증가 현상 등으로 나타난다. 미사질식양토의 온도가 30°C, 15°C, 10°C일 때 각각의 탈질반응의 1차 반응 계수가 2.15 k/day, 0.72 k/day, 0.54 k/day로, 온도에 따라서 탈질반응이 증대되는 것을 보고된 바 있다(Reddy

and Patrick, 1981). 따라서 지표 온도의 전도에 의해 증가된 지하수온은 위와 같은 미생물의 반응을 활성화시키고 나아가 탈질반응을 촉진시키는 요인으로 작용하였을 것으로 판단된다.

연구 부지에서 지하수 내 질산성 질소의 공간적 분포를 도시하면 다음 Fig. 5와 같다. 전체적으로 살펴보면 GW3, GW4, GW8에서는 주변의 관측정보다 지속적으로 낮은 농도의 값을 나타내었다. 4월의 경우 불과 10 m 이내의 거리에서 질산성 질소 농도의 급격한 차이를 나타내기도 한다. 이런 현상을 나타내는 요인으로는 강변 충적층에서 퇴적환경의 변화로 나타나는 지질매체 특성에 따른 국부적인 지구화학적 차이를 생각할 수 있다. 지구화학적 차이는 지질매체 내의 탈질 반응과 관련되며 결과적으로 질산염 농도에 영향을 미칠 수 있다(Michael *et al.*, 2002).

탈질반응은 위의 (식 2)에 보이듯이, 환원 환경에서 탈질 미생물이 탄소를 에너지원으로 사용할 때 전자 공여체로 질산염을 사용하면서 질산염이 환원되어 질소 가스가 되는 것을 말한다(Appelo and Postma, 1999; Michael *et al.*, 2002; U.S. EPA, 1994). 환원 환경의 지시자로는 용존산소와 Mn, Fe 이온을 들 수 있다. Fig. 4(b)와 4(c)에 의하면, 질산성 질소의 농도가 다른 관측정에 비하여 현저히 낮게 검출된 GW3, GW4, GW8, GW9에서 상대적으로 높은 Mn, Fe 의 농도를 볼 수 있다. 즉, 이러한 역상관성은 지하수의 환원도가 클수록 질산염의 탈질도가 크게 됨을 보여준다. 또한 이 관측정에서 탈질 미생물의 에너지원인 탄소의 공급원이 될 수 있는 용존유기탄소의 함량이 다른 관측정에 비해 높은 값이 관측되었다(Fig. 4(d)).

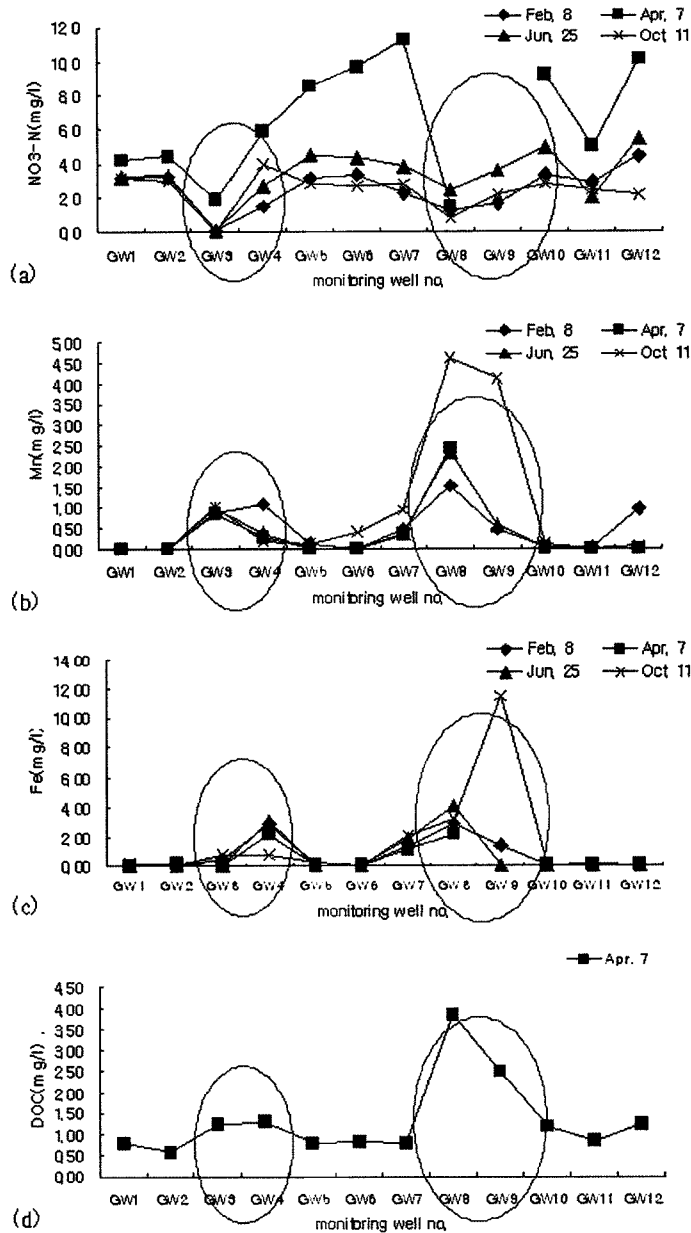


Fig. 4. Concentrations of (a) NO₃-N, (b) Mn, (c) Fe and (d) DOC in groundwaters.

5. 요약

이 연구는 경기도 내 소규모 농경지에서 축분을 유기비료로 활용하는 경우 지하수의 수질과 질산염 오염에 미치는 영향과 이들의 시공간적인 변화를 정량적으로 평가하기 위해 수행되었다. 연구는 현장 관측과 시료 채취 및 화학분석을 위주로 수행되었으며, 현장 조

사는 2007년 2월, 4월, 6월, 10월 등 계절에 따라 총 4회 시행되었다.

지하수의 전기전도도는 축분을 농작지에 뿌리는 4월에 가장 높았으며 시간이 지남에 따라 감소하고, pH는 큰 변화가 없이 일정하며, 수온은 2월, 4월이 유사하고 6월, 10월로 가면서 지속적으로 증가한다. DO는 4월 이후로 지속적으로 감소하며, 질산성 질소의 농도는 4

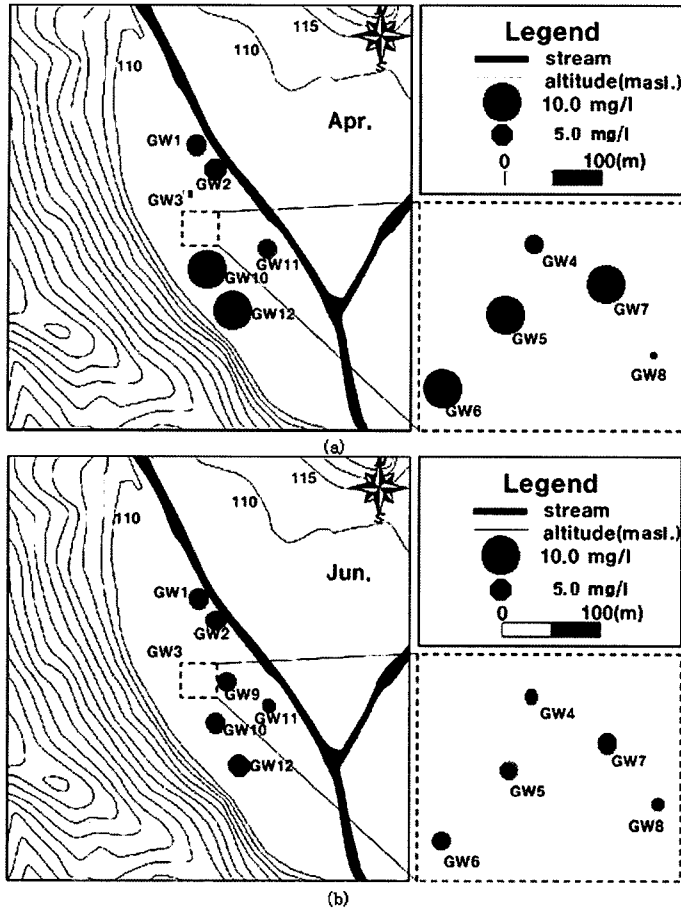


Fig. 5. Spatial distribution of NO₃-N(mg/l) concentrations in study area in April(a) and June(b).

월에 급증하였다가 이후로 지속적으로 감소한다. 이와 같은 지하수 수질의 시간에 대한 일련의 변화는 미생물 작용에 의한 유기비료로서 축분의 분해와 용존산소의 감소 및 탈질 반응에 따른 질산염 함량의 감소와 HCO₃ 농도의 증가 등이 연계적으로 발생하여 나타나는 현상으로 해석된다. 질산성 질소의 농도변화는 천부 지하수가 환원환경에 있는가와 미생물의 활성도가 가장 중요한 요인으로 작용하고 있으며, 이는 Mn, Fe 등의 지하수 내 산화-환원 성분의 함량과 용존유기물 함량(DOC) 등을 모니터링 함으로써 파악할 수 있다.

이 연구결과는, 농경지의 천부 지하수를 통해 이동하며 변화하는 질산성질소에 의한 오염가능성과 위해성을 평가하고 이를 환경 친화적이면서도 지속가능한 농업활동에 적용하기 위해서는, 축분 시비의 시기와 양뿐 아니라 지질매체와 지하수의 성분과 이들의 시간적·공간적 분포와 변화에 대한 이해가 필수적임을 보여준다. 나아가 탈질반응을 주요 기작으로 하는 현장정

화기술을 적용하는 경우에는, 지하수 환경에 환원상태를 조성함으로써 인해 지질매체 내에 산화물(oxides) 상태로 포함되어 있을 수 있는 Mn, Fe 및 여타 중금속에 의한 2차적 오염가능성도 고려해야 함을 시사한다.

사 사

이 연구는 연세대학교 대학원 이은재의 석사학위 논문연구의 일부로 수행되었습니다. 현장 조사에 도움을 주신 한국농촌공사 농어촌연구원의 이명기 연구원과 연세대 이상덕, 김유리, 이현아 연구원에게 감사드립니다. 본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원(과제번호 106108-3)에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

Appelo, C.A.J. and Postma D. (1999) Geochemistry,

- groundwater and pollution. 4th (ed.), A.A. Balkema, Rotterdam. p. 239-295.
- ASIS (2008) Soil of Korea, http://asis.rda.go.kr/map/map_main.asp
- Back, W. and I. Barnes (1965) Relation of electrochemical potentials and iron content to groundwater flow patterns. U.S. Geol. Surv., Prof. Pap. 498-C.
- Behnke, J. (1975) Summary of the biochemistry of nitrogen compounds in ground water. *Jour. Hydrol.*, v. 27, p. 155-167.
- Baas-Becking, L.G.M., Kaplan, I.R. and Moore, O. (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *Jour. Geol.*, v. 68, p. 243-284.
- Brandy, N.C. and Weil, R.R. (2002) The nature properties of soils. 13th(ed.). Prentice Hall, New Jersey. p. 592-637.
- Canter, L.W. (1997) Nitrate in groundwater. CRC Press, Boca Raton. p. 1-109.
- Chandler, J. (1989) Nitrate in Water. *Water Well Jour.*, v. 43, p. 45-47.
- Chung, S.W., Woo, N.C. and Lee, K.S. (2004) Temporal & spatial variations of groundwater quality in Hanlim, Jeju island. *Jour. Geol. Soc. Korea*, v. 40, p. 537-558.
- Davis, J.C. (1986) Statistics and data analysis in geology. 2nd(ed.). John Wiley & Sons, New York. 204p.
- Freeze, R.A. and Cheery, J.A. (1979) Groundwater. Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall, 604p.
- Fennessy, M.S. and Cronk, J.K. (1997) The effectiveness and restoration potential of riparian ecotones for the management of nonpoint source pollution, particularly nitrate. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, v. 27, p. 285-317.
- Fernando, T.W. and David, N.L. (2005) Non-agricultural sources of groundwater nitrate: a review and case study. *Water Res.*, v. 39, p. 3-16.
- Jeen, S.W., Kim, J.M., Ko, K.S., Yum, B.W. and Chang, H.W. (2001) Hydrogeochemical characteristics of groundwater in a mid-western coastal aquifer system, Korea. *Geosci. Jour.*, v. 5, p. 339-348.
- Keeney, D.R. (1986) Sources of nitrate to ground water. *Crit. Rev. Environ. Control*, v. 16, p. 257-304.
- Kim, K.H., Yun, S.T., Chae, G.T., Choi, B.Y., Kim, S.O., Kim, K., Kim, H.S. and Lee, C.W. (2002) Nitrate contamination of alluvial groundwaters in the Keum River watershed area: Source and behaviors of nitrate, and suggestion to Secure Water Supply. *Jour. Eng. Geol.*, v. 12, p. 471-484.
- Kim, Y.T. and Woo, N.C. (2003) Nitrate contamination of shallow groundwater in an agricultural area having intensive livestock facilities. *Jour. KoSSGE*, v. 8, p. 57-67.
- KLAW (2008) Regulation for Drinking Water Standards and Examination, <http://www.klaw.go.kr/DRF/MDRFLawService.jsp?OC=me&ID=07134>
- Langmuir, D. (1997) Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, New Jersey, 420p.
- Lee, J.Y. and Hahn, J.S. (2006) Characterization of groundwater temperature obtained from the Korean national groundwater monitoring stations: Implications for heat pumps. *Jour. Hydrol.*, v.329, p. 514-526.
- Lee, J.Y. and Lee, K.K. (2000) Use of hydrologic time series data for identification of recharge mechanism in a fractured bedrock aquifer system. *Jour. Hydrol.*, v.229, p. 190-201.
- Maxy, K.F. (1950) Report on Relation of Nitrate Nitrogen Concentration in Well Waters to the Occurrence of Methemoglobinemia in Infants. *Acad. Sci. Res. Council Saint. Eng. Environ. Bull.*, p. 264
- Medison, R.J. and Brunett, J.O. (1985) Overview of the occurrence of nitrate in the ground water of the United States, National Water Summary 1984 Hydrologic Events, Selected Water-Quality Trends, and Ground-water Resources, U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2275, p. 93-105.
- Michael, D.T., Moria, E.C., Jennifer, S.M., James, M.S. and Erin, P.E. (2002) Estimating aquifer sensitivity to nitrate contamination using geochemical information. *Ground Water Monit. Rem.*, v. 22, p. 100-108.
- Min, K.D., Seo, J.H. and Kwon, B.D. (2002) Basic geophysics. Woo-seung press, p. 201-223.
- MOE (2006) 2005 Water Supply Statistics. Ministry of Environment, Republic of Korea.
- MOE (2007) Management Report of Groundwater Quality Monitoring Network 2006
- Mohamed, M.A.A., Terao, H., Suzuki, R., Babikar, I.S., Ohta, K., Kaori, K. and Kato, K. (2003) Natural denitrification in the Kakamifahara groundwater basin, Gifu prefecture, central Japan. *Sci. Total Environ.*, v. 307, p. 191-201.
- Moon, S.K., Woo, N.C. and Lee, K.S. (2004) Statistical analysis of hydrographs and water-table fluctuation to estimate groundwater recharge. *Jour. Hydrol.*, v.292, p. 198-209.
- Mueller, D.K. and Helsel, D.R. (1996) Nutrients in the nation's water-Too much of a good thing?, U.S. Geological Survey circular 1136.
- Oh, I.S. and Yoon, Y.Y. (1972) Explanation of geological map: Suwon SHEET-6625IV. Korea Geological Survey.
- Pagacova, P., Blastakova, A. and Drtil, M. (2008) Dangerous Pollutants (Xenobiotics) in Urban Water Cycle. Springer Netherlands, p. 287-296.
- Reddy, K.R. and Patrick, W.H. (1981) Nitrogen transformation and loss in flooded soils and sediments. *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, v. 13, p. 273-303.
- Siemens, J., Haas, M. and Martin K. (2003) Dissolved organic matter induced denitrification in subsoils and aquifers? *Geoderma*, v. 113, p. 253-271.
- Sung, I.H., Choo, C.O., Cho, B.W., Lee, B.D., Kim, T.K. and Lee, I.H. (1998) Hydrochemical properties of the groundwater used for the natural mineral waters in the prechambrian metamorphic terrain, Korea. *Jour. KoSSGE*, v. 5, p. 203-209.
- U.S. EPA (1994) Nitrogen control. Technomic publishing company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, p. 1-22.
- WHO (1984) Health hazards from nitrate in drinking water-Report on a WHO Meeting in Copenhagen, March 5-9.